# INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A01N 37/52, 47/24 // (A01N 37/52, 43:84, 43:40) (A01N 47/24, 43:84, 43:40)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/40673

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

6. November 1997 (06.11.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/02015

A1

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. April 1997 (22.04.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 16 724.8 26. April 1996 (26.04.96) DE 196 17 232.2 30. April 1996 (30.04.96) DE 196 35 511.7 2. September 1996 (02.09.96) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Ruth [DE/DE]; Von-Wieser-Strasse 1, D-67159 Friedelsheim (DE). BAYER, Herbert [DE/DE]; D 3.4, D-68159 Mannheim (DE). SAUTER, Herbert [DE/DE]; Neckarpromenade 20, D-68167 Mannheim (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Hambach (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE). SAUR, Reinhold [DE/DE]; Königsberger Strasse 9, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). SCHELBERGER, Klaus [DE/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönnheim (DE). LEYEN-

DECKER, Joachim [DE/DE]; Stahlbühlring 79, D-68526 Ladenburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, IP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: FUNGICIDE MIXTURES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN

#### (57) Abstract

This invention concerns fungicide mixtures containing in a synergistically effective amount (a) an oxime ether of the formula (I) in which the substituents have the following meaning: X is oxygen or amino (NH); Y is CH or N; Z is oxygen, sulphur, amino (NH) or C1-C4-alkylamino (N-C1-C4-alkyl); R' is C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl halide, C<sub>3</sub>-C6-alkenyl, C2-C6-alkenyl halide, C3-C6-alkinyl, C3-C6-alkinyl halide, C3-C6cycloalkyl-methyl or benzyl, which can be either partially or completely halogenized and/or can carry one to three of the following radicals: cyano, C1-C4-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl halide, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C4-alkoxy halide, and C1-C4-alkylthio. and/or (b) a carbamate of the formula (II) in which T means CH or N, n is 0, 1, or 2 and R means halogen, Ci-C4-alkyl, C1-C4-alkyl halide, where the

radicals can be different, if n is 2, and (c) a morpholine or piperidine derivative (III) selected from the group of compounds (IIIa), (IIIb),

#### (57) Zusammenfassung

Fungizide Mischungen, enthaltend a) einen Oximeter der Formel (I), in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben: X Sauerstoff oder Amino (NH); Y CH oder N; Z Sauerstoff, Schwefel, Amino (NH) oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino (N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl); R' C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl-methyl, oder Benzyl, welches partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio und/oder b) ein Carbamat der Formel (II), in der T CH oder N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, und c) ein Morpholin- bzw. Piperidinderivat (III) ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen (IIIa, IIIb und IIIc) [n=10, 11, 12 (60 - 70 %) oder 13] in einer synergistisch wirksamen Menge.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| ١  | A December                   | ES | Spanion                     | LS | Lesotho                     | SI  | Slowenien              |
|----|------------------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------|-----|------------------------|
| AL | Albanien                     | FI | Finnland                    | LT | Litauen                     | SK  | Slowakei               |
| AM | Armenien                     | FR | Frankreich                  | LU | Luxemburg                   | SN  | Senegal                |
| AT | Osterreich                   | GA | Gabun                       | LV | Lettland                    | SZ  | Swasiland              |
| AU | Australien                   |    | Vereinigtes Königreich      | MC | Monaco                      | TD  | Tschad                 |
| AZ | Aserbaidschan                | GB | -                           | MD | Republik Moldau             | TG  | Togo                   |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                    | MG | Madagaskar                  | TJ  | Tadschikistan          |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                       |    | Die ehemalige jugoslawische | TM  | Turkmenistan           |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                      | MK |                             | TR  | Türkei                 |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                |    | Republik Mazedonien         | TT  | Trinidad und Tobago    |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                      | ML | Mali                        |     | Ukraine                |
| BJ | Benin                        | IE | irland                      | MN | Mongolei                    | UA  |                        |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                      | MR | Mauretanien                 | UG  | Uganda                 |
| BY | Belarus                      | IS | Island                      | MW | Malawi                      | US  | Vereinigte Staaten von |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                     | MX | Mexiko                      |     | Amerika                |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                       | NE | Niger                       | UZ. | Usbekistan             |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                       | NL | Niederlande                 | VN  | Vietnam                |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                 | NO | Norwegen                    | YU  | Jugoslawien            |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik | NZ | Neusceland                  | ZW  | Zimbabwe               |
| CM | Kamerun                      |    | Korea                       | PL | Polen                       |     |                        |
|    |                              | KR | Republik Korea              | PT | Portugal                    |     |                        |
| CN | China                        | KZ | Kasachstan                  | RO | Rumanien                    |     |                        |
| CU | Kuba                         | ic | St. Lucia                   | RU | Russische Föderation        |     |                        |
| CZ | Tschechische Republik        |    | Liechtenstein               | SD | Sudan                       |     |                        |
| DE | Deutschland                  | Ц  |                             | SE | Schweden                    |     |                        |
| DK | Dänemark                     | LK | Sri Lanka                   | SG | Singapur                    |     |                        |
| EE | Estland                      | LR | Liberia                     | 30 | ambaha.                     |     |                        |
| 1  |                              |    |                             |    |                             |     |                        |

Fungizide Mischungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine fungizide Mischung, welche

a) einen Oximether der Formel I.

10

$$\begin{array}{c|c} CH_3 \\ \hline \\ CH_3X \\ \hline \\ VOCH_3 \\ \hline \\ Z-R' \\ \end{array}$$

15

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

X Sauerstoff oder Amino (NH);

20 Y CH oder N;

Z Sauerstoff, Schwefel, Amino (NH) oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino (N- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl);

R' C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl,
C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl-methyl, oder Benzyl, welches partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Cyano,
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio;

und/oder

35 b) ein Carbamat der Formel II,

$$CH_3O \xrightarrow{N} OCH_3 \xrightarrow{N-N} R_n$$
(II)

40

**74**5

in der T CH oder N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht,

2

und

25

 c) ein Morpholin· bzw. Piperidinderivat III ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen IIIa, IIIb und IIIc

5 
$$(H_3C)_3C - CH_2-CH(CH_3)-CH_2-N O$$
 (IIIa) 
$$CH_3$$

$$(H_3C)_3C - CH_2-CH(CH_3)-CH_2 - N$$
 (IIIb)

 $H_3C-(C_nH_{2n}) \longrightarrow N \qquad O \qquad (IIIc)$ 

[n= 10,11,12 (60 - 70 %) oder 13]

in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und/oder II und 30 III und die Verwendung der Verbindungen I und/oder II und der Verbindung III zur Herstellung derartiger Mischungen.

Die Verbindungen der Formel I, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO-A 95/21,153, 35 WO-A 95/21,154, DE-A 195 28 651.0).

Verbindungen der Formel II, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze sind in der WO-A 96/01,256 und WO-A 96/01,258 beschrieben.

Ebenfalls bekannt sind die Morpholin- bzw. Piperidinderivate III (IIIa: common name: Fenpropimorph, US-A 4,202,894; IIIb: common name: Fenpropidin, US-A 4,202,894; IIIc: common name: Tridemorph, DE-A 11 64 152), deren Herstellung und deren Wirkung 45 gegen Schadpilze.

Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen 5 eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilzen aufweisen (synergistische Mischungen).

Demgemäß wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger gemeinsamer 10 oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und/oder II und der Verbindungen III oder bei Anwendung der Verbindungen I und/oder II und der Verbindungen III nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen.

15 Die allgemeine Formel I steht insbesondere repräsentativ für Oximether, in denen X Sauerstoff und Y CH bedeutet oder X Amino und Y N bedeutet.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen Z für Sauer-20 stoff steht.

Gleichermaßen werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R' für Alkyl oder Benzyl steht.

25 Im Hinblick auf ihre Verwendung in den erfindungsgemäßen synergistischen Mischungen werden insbesondere die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt:

Tabelle 1.

30 Verbindungen der Formel IA, in denen ZR' für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

$$CH_3NH \longrightarrow NOCH_3 \qquad (IA)$$

Tabelle 2.

45

Verbindungen der Formel IB, in denen ZR' für eine Verbindung je-40 weils einer Zeile der Tabelle A entspricht

$$CH_3O$$
 $CHOCH_3$ 
 $Z=R$ 
(IB)

Tabelle A:

| Г  | Nr.  | ZR'   |
|----|------|---|
| ŀ  | 1.1  | O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                       |
| 5  | 1.2  | O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                     |
| 1  | 1.3  | O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                       |
| ŀ  | I.4  | O-CH (CH <sub>3</sub> ) CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 |
| ŀ  | 1.5  | O-CH <sub>2</sub> CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    |
|    | 1.6  | O-C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                     |
| 10 | I.7  | S-C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                     |
| Ì  | I.8  | O-CH (CH <sub>3</sub> ) CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| l  | 1.9  | O-CH <sub>2</sub> C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     |
| l  | 1.10 | O-CH <sub>2</sub> C(C1)=CCl <sub>2</sub>                                |
| 15 | 1.11 | O-CH <sub>2</sub> CH=CH-Cl (trans)                                      |
|    | I.12 | $O-CH_2C(CH_3)=CH_2$  |
|    | I.13 | O-CH <sub>2</sub> -(cyclopropyl)  |
|    | I.14 | O-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        |
| 20 | I.15 | O-CH <sub>2</sub> -[4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ]                 |
|    | 1.16 | O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                       |
|    | 1.17 | O-CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                     |

Die Verbindungen der Formel I können in Bezug auf die C=Y-Dop25 pelbindung in der E- oder der Z-Konfiguration (in Bezug auf die
Carbonsäurefunktion) vorliegen. Demgemäß können sie in der
erfindungsgemäßen Mischung jeweils entweder als reines E- oder
Z-Isomer oder als E/Z-Isomerenmischung Verwendung finden. Bevorzugt findet die E/Z-Isomerenmischung oder das E-Isomer Anwen30 dung, wobei das E-Isomer besonders bevorzugt ist.

Die C=N-Doppelbindungen der Oximethergruppierungen in der Seitenkette der Verbindungen I können jeweils als reine E- oder Z-Isomere oder als E/Z-Isomerengemische vorliegen. Die 35 Verbindungen I können sowohl als Isomerengemische als auch als reine Isomere in den erfindungsgemäßen Mischungen verwendet werden. Im Hinblick auf ihre Verwendung werden insbesondere Verbindungen I bevorzugt, in denen die endständige Oximethergruppierung der Seitenkette in der cis-Konfiguration vorliegt

40 (OCH3Gruppe zu ZR').

Die Formel II repräsentiert insbesondere Carbamate, in denen die Kombination der Substituenten einer Zeile der folgenden Tabelle entspricht:

Tabelle 3:

| Γ  | Nr.   | T    | R <sub>n</sub>                      |
|----|-------|------|-------------------------------------|
|    | II.1  | · N  | 2-F                                 |
| 5  | II.2  | · N  | 3-F                                 |
|    | II.3  | N    | 4-F                                 |
|    | II.4  | N    | 2-C1                                |
|    | II.5  | N    | 3-C1                                |
| 10 | II.6  | N    | 4-C1                                |
| 10 | II.7  | N    | 2-Br                                |
|    | II.8  | N    | 3-Br                                |
|    | II.9  | N    | 4-Br                                |
|    | II.10 | N    | 2-CH <sub>3</sub>                   |
| 15 | II.11 | N    | 3-CH <sub>3</sub>                   |
|    | II.12 | N    | 4-CH <sub>3</sub>                   |
|    | II.13 | N    | 2-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   |
|    | II.14 | N    | 3-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   |
| 20 | II.15 | N    | 4-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   |
|    | II.16 | N    | 2-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|    | II.17 | N    | 3-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|    | II.18 | N    | 4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| 25 | II.19 | N    | 2-CF <sub>3</sub>                   |
|    | II.20 | N    | 3-CF <sub>3</sub>                   |
|    | II.21 | N    | 4-CF <sub>3</sub>                   |
|    | II.22 | N    | 2,4-F <sub>2</sub>                  |
| 30 | II.23 | N    | 2,4-Cl <sub>2</sub>                 |
| 30 | II.24 | N    | 3,4-Cl <sub>2</sub>                 |
|    | II.25 | N    | 2-C1, 4-CH <sub>3</sub>             |
| Γ  | II.26 | N    | 3-C1, 4-CH <sub>3</sub>             |
|    | II.27 | СН   | 2-F                                 |
| 35 | II.28 | СН   | 3-F                                 |
|    | II.29 | СН   | 4-F                                 |
| Γ  | II.30 | СН   | 2-C1                                |
|    | II.31 | СН   | 3-C1                                |
| 40 | 11.32 | СН   | 4-C1                                |
|    | II.33 | СН   | 2-Br                                |
|    | II.34 | CH . | 3-Br                                |
|    | II.35 | СН   | 4-Br                                |
| 45 | II.36 | СН   | 2-CH <sub>3</sub>                   |
|    | II.37 | СН   | 3-CH <sub>3</sub>                   |
|    | II.38 | СН   | 4-CH <sub>3</sub>                   |

| Nr.   | T   | R <sub>n</sub>   |
|-------|---|--|
| II.39 | СН  | 2-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  |
| II.40 | СН  | 3-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  |
| II.41 | СН  | 4-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  |
| II.42 | СН  | 2-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
| II.43 | СН  | 3-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
| II.44 | СН  | 4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
| II.45 | СН  | 2-CF <sub>3</sub>  |
| II.46 | СН  | 3-CF <sub>3</sub>  |
| II.47 | СН  | 4-CF <sub>3</sub>  |
| II.48 | СН  | 2.4-F <sub>2</sub>   |
| II.49 | СН  | 2,4-Cl <sub>2</sub>  |
| 11.50 | СН  | 3,4-Cl <sub>2</sub>  |
| II.51 | СН  | 2-C1, 4-CH <sub>3</sub>  |
| 11.52 | СН  | 3-Cl, 4-CH <sub>3</sub>  |
|       | II.39 II.40 II.41 II.42 II.43 II.44 II.45 II.46 II.47 II.48 II.49 II.50 II.51 | II.39 CH  II.40 CH  II.41 CH  II.42 CH  II.43 CH  II.44 CH  II.45 CH  II.46 CH  II.47 CH  II.48 CH  II.49 CH  II.50 CH  II.51 CH |

20 Besonders bevorzugt werden die Verbindungen II.12, II.23, II.32 und II.38.

Die Verbindungen I und II sind wegen des basischen Charakters der NH-Gruppen in der Lage, mit anorganischen oder organischen 25 Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

30

Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyansäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure,

- 35 Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit gerad-
- 40 kettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, zB. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure,
- 45 p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc., in Betracht.

7
Als Metallionen kommen insbesondere die Ionén der Elemente der

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der zweiten Hauptgruppe, insbesondere Calzium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei, sowie der ersten bis achten Nebengruppe, insbesondere 5 Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und andere in Betracht. Besonders bevorzugt sind die Metallionen der Elemente der Nebengruppen der vierten Periode. Die Metalle können dabei

10 Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und/oder II und III ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel 15 beimischen kann.

in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

Die Mischungen der Verbindungen I und/oder II und III bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindungen I und/oder II und III zeichnen sich durch eine her20 vorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten,
Deuteromyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind
zT. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und
Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (zB. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, 30 Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an 35 Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthos-40 porium-Arten an Getreide, Rhynosporium Secalis, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

8

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen Paecilomyces variotii.

Die Verbindungen I und/oder II und III können gleichzeitig ge-5 meinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und/oder II und III werden üblicherweise in 10 einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 0.1:2, vorzugsweise 10:1 bis 0.2:1, insbesondere 5:1 bis 0.5:1 angewendet.

Die Aufwandmengen in den erfindungsgemäßen Mischungen liegen im allgemeinen je nach Art des gewünschten Effekts für die

15 Verbindungen I bei 0,01 bis 0,5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen III liegen entsprechend üblicherweise bei 0,05 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 1 20 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 0,8 kg/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 50 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g/kg, insbesondere 0,01 bis 5 g/kg verwendet.

25

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und/oder Ii und III oder der Mischungen aus den Verbindungen I und/oder II und III durch Besprühen oder Bestäuben der Samen,

30 der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und/oder II und III können beispielsweise in

- 35 Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen
- 40 angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

9

Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, zB. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

5

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether10 und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Heptaund Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der
Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxy15 ethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder
Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether,
Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglyco-

20 letheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I und/oder II oder III oder 25 der Mischung aus den Verbindungen I und/oder II und III mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate (zB. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs 30 oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolo-35 mit, Diatomeenerde, Kalzium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

40

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I und/oder II und III bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und/oder II und III. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % 45 bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

10

Die Verbindungen I und/oder II oder III bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei ge-

5 samen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei ge trennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Die fungizide Wirkung der Verbindungen und der Mischungen läßt 10 sich durch folgende Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10 %-ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Ne-kanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und

- 15 Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Emulphor® EL (Emulan® EL, Emulgator auf der Basis ethoxylierter Fettalkohole) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.
- 20 Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden 25 verglichen.

Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y/100$$

30

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- 35 x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
  - y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Der Wirkungsgrad ( $\underline{W}$ ) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha) \cdot 100/\beta$$

45

entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

11

 $\beta$  entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandel-5 ten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Beispiele 1 - 7

10

Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Frühgold" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die aus 15 einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnäße besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (Erysiphe graminis forma specialis tritici) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

- 25 Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattfäche wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S.R. (Calculating synergistic and antagonistic respeonses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.
- 35 Tabelle 4:

|     | Bsp. | Wirkstoff               | Wirkstoffkonzen-<br>tration in der<br>Spritzbrühe in ppm | Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle |
|-----|------|-------------------------|--|---|
| · ! | 1V   | Kontrolle (unbehandelt) | (97 % Befall)  | 0   |
|     | 2V   | A = Tab. 1A,<br>Nr. 2   | 1  | 90  |
|     | 3V   | B = Tab. 1A,<br>Nr. 4   | 16   | 85  |

40

| Bsp. | Wirkstoff                 | Wirkstoffkonzen-<br>tration in der<br>Spritzbrühe in ppm | Wirkungsgrad in %<br>der unbehandelten<br>Kontrolle |
|------|---------------------------|--|---|
| 4V   | IIIa = Fen-<br>propimorph | 1  | 0   |
| 5V   | IIIc = Tri - demorph      | 16   | 0   |

### 10 Tabelle 5:

|    | Bsp. | Wirkstoffkonzen-<br>tration in der<br>Spritzbrühe in ppm | beobachteter<br>Wirkstoff | berechneter Wir-<br>kungsgrad* |
|----|------|--|---------------------------|--------------------------------|
|    | 6    | 1 A + 1 IIIa   | 100                       | 90                             |
| 15 | 7    | 16 B + 16 IIIc   | 100                       | 85                             |

\* berechnet nach der Colby-Formel

20 Beispiele 8 - 17

Wirksamkeit gegen Puccinia recondita an Weizen (Weizenbraunrost)

- 25 Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Frühgold" wurden mit Sporen des Braunrostes (Puccinia recondita) bestäubt. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) und 20 bis 22°C gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die
- 30 Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden am nächsten Tag mit einer wäßrigen Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10% Wirkstoff, 63% Cyclohexanon und 27% Emulgiermittel angesetzt worden war, tropfnaß besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritz-
- 35 belages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.
- 40 Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattfäche wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wur-
- 45 den nach der Colby-Formel (Colby, S.R. (Calculating synergistic and antagonistic respenses of herbicide Combinations", Weeds,

13

15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Tabelle 6:

5

|    | Bsp. | Wirkstoff                  | Wirkstoffkonzen-<br>tration in der<br>Spritzbrühe in ppm | Wirkungsgrad in %<br>der unbehandelten<br>Kontrolle |
|----|------|----------------------------|--|---|
| 10 | 8V   | Kontrolle<br>(unbehandelt) | (100 % Befall)   | 0   |
|    | 9 V  | A = Tab. 1A,<br>Nr. 2      | 4  | 20  |
|    | 10V  | B = Tab. 1A,<br>Nr. 4      | 4  | 80  |
| 15 | 11V  | IIIa = Fen-<br>propimorph  | 4  | 20  |
|    | 12V  | IIIb = Fen-<br>propidin    | 4  | 0   |
| 20 | 13V  | IIIc = Tri-<br>demorph     | 4  | 0   |

#### Tabelle 7:

| 25 | Bsp. | Wirkstoffkonzen-<br>tration in der<br>Spritzbrühe in ppm | beobachteter<br>Wirkstoff | berechneter Wir-<br>kungsgrad* |
|----|------|--|---------------------------|--------------------------------|
|    | 14   | 4 A + 4 IIIa   | 99                        | 36                             |
| 30 | 15   | 4 A + 4 IIIb   | 50                        | 20                             |
|    | 16   | 4 A + 4 IIIc   | 90                        | 20                             |
|    | 17   | 4 B + 4 IIIa   | 100                       | 84                             |

35

\* berechnet nach der Colby-Formel

Beispiele 18 - 28

#### 40 Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Frühgold" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclo-

45 hexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnäße besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (Erysiphe graminis forma

14

specialis tritici) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattfäche wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S.R. (Calculating synergistic and antagonistic respenses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirskungsgraden verglichen.

Tabelle 6:

| 20 | Bsp. | Wirkstoff  | Wirkstoffkonzen-<br>tration in der<br>Spritzbrühe in ppm | Wirkungsgrad in %<br>der unbehandelten<br>Kontrolle |
|----|------|--|--|---|
|    | 18V  | Kontrolle (unbehandelt)                          | (97 % Befall)  | 0   |
| 25 | 19V  | C = Ver-<br>bindung<br>Nr. II.32 in<br>Tabelle 3 | 16<br>4<br>1   | 90<br>85<br>17                                      |
| 30 | 20V  | D = Ver-<br>bindung<br>Nr. II.38<br>in Tabelle 3 | 1  | 7   |
|    | 21V  | IIIa = Fen-<br>propimorph                        | 1  | 0   |
| 35 | 22V  | IIIb = Fen-<br>propidin                          | 1  | 7   |
|    | 23V  | IIIc = Tri-<br>demorph                           | 16<br>4  | 0   |

#### Tabelle 9:

40

| Bsp. | Wirkstoffkonzen-<br>tration in der<br>Spritzbrühe in ppm | beobachteter<br>Wirkstoff | berechneter Wir-<br>kungsgrad* |
|------|--|---------------------------|--------------------------------|
| 24   | 1 C + 1 IIIa   | 85                        | 17                             |
| 25   | 1 C + 1 IIIb   | 38                        | 23                             |

| Bsp | Wirkstoffkonzen-<br>tration in der<br>Spritzbrühe in ppm | beobachteter<br>Wirkstoff | berechneter Wir-<br>kungsgrad* |
|-----|--|---------------------------|--------------------------------|
| 26  | 16 C + 16 IIIc   | 100                       | 90                             |
| 27  | 4 C + 4 IIIc   | 93                        | 85                             |
| 28  | 1 D + 1 IIIb   | 35                        | 14                             |

10

\* berechnet nach der Colby-Formel

Beispiele 29 - 39

15 Wirksamkeit gegen Puccinia recondita an Weizen
 (Weizenbraunrost)

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Frühgold" wurden mit Sporen des Braunrostes (Puccinia recondita) bestäubt. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) und 20 bis 22°C gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden am nächsten Tag mit einer wäßrigen Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10% Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt worden war, tropfnaß besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattfäche wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kon35 trolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S.R. (Calculating synergistic and antagonistic respeonses of herbicide Combinations", Weeds,
40 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Tabelle 10

| 5  | Bsp. | Wirkstoff                        | Wirkstoffkonzen-<br>tration in der<br>Spritzbrühe in ppm | Wirkungsgrad in %<br>der unbehandelten<br>Kontrolle |
|----|------|----------------------------------|--|---|
|    | 29V  | Kontrolle (unbehandelt)          | (100 % Befall)   | 0   |
| 10 | 30V  | C = Ver-<br>bindung<br>Nr. II.32 | 4  | 60  |
|    | 31V  | D = Ver-<br>bindung<br>Nr. II.38 | 1  | 0   |
| 15 | 32V  | IIa = Fen-<br>propimorph         | 4  | 20  |
| 20 | 33V  | IIb = Fen-<br>propimorph         | 4<br>1   | 0<br>0  |
|    | 34V  | IIc = Tri-<br>demorph            | 4  | 0   |

| 25 | Bsp. | Wirkstoffkonzen-<br>tration in der<br>Spritzbrühe in ppm | beobachteter<br>Wirkstoff | berechneter Wir-<br>kungsgrad* |
|----|------|--|---------------------------|--------------------------------|
|    | 35   | 4 C + 4 IIIa   | 85                        | 68                             |
| 30 | 36   | 4 C + 4 IIIb   | 80                        | 60                             |
|    | 37   | 4 C + 4 IIIc   | 80                        | 60                             |
| 35 | 38   | 1 D + 1 IIIc   | 30                        | 0                              |
|    | 39   | 1 D + 1 IIIc   | 20                        | 0                              |

<sup>\*</sup> berechnet nach der Colby-Formel

40
Die Ergebnisse der Versuche 1-39 zeigen, daß der beobachtete
Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist als der
nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad.

#### Patentansprüche

Fungizide Mischung, enthaltend

5

a) einen Oximether der Formel I,

10 
$$CH_3X$$
  $VOCH_3$   $Z-R'$  (I)

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

15 X Sauerstoff oder Amino (NH);

Y CH oder N;

Z Sauerstoff, Schwefel, Amino (NH) oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino (N- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl);

R' C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl-methyl, oder Benzyl, welches partiell oder vollständig halogeniert sein kann und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio und/oder

30 b) ein Carbamat der Formel II,

$$CH_3O \xrightarrow[]{N} OCH_3 \xrightarrow[]{N} N \xrightarrow[]{N} R_n$$
 (II)

35

40

45

25

in der T CH oder N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht,

und

 c) ein Morpholin- bzw. Piperidinderivat III ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen IIIa, IIIb und IIIc

$$(H_3C)_3C - CH_2-CH(CH_3)-CH_2-N O$$
 (IIIa) 
$$CH_2$$

$$(H_3C)_3C - CH_2-CH(CH_3)-CH_2 - N$$
 (IIIb)

15 
$$H_3C_-(C_nH_{2n})$$
  $N$   $O$  (IIIc)

20 [n= 10,11,12 (60 - 70 %) oder 13]

in einer synergistisch wirksamen Menge.

- Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend einen Oximether der Formel I und/oder ein Carbamat der Formel II gemäß Anspruch 1 und das Morpholinderivat IIIa.
- Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend einen Oximether der Formel I und/oder ein Carbamat der Formel II gemäß
   Anspruch 1 und das Piperidinderivat IIIb.
  - 4. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend einen Oximether der Formel I und/oder ein Carbamat der Formel II gemäß Anspruch 1 und das Morpholinderivat IIc.
- Fungizide Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Verbindung I und/oder II zu der Verbindung III 20:1 bis 0,1:2 beträgt.
- 40 6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer Verbindung der Formel I und/oder einer Verbindung der Formel II gemäß Anspruch 1 und der Verbindung der Formel III gemäß Anspruch 1 behandelt.

19

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung I und/oder eine Verbindung der Formel II gemäß Anspruch 1 und eine Verbindung III gemäß Anspruch 1 gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander ausbringt.

- 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 0,01 bis 0,5 kg/ha einer Verbindung I und/oder einer Verbindung der Formel II gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 0,05 bis 1 kg/ha einer Verbindung III gemäß Anspruch 1 behandelt.

20

5

10

25

30

35

Inter mal Application No PCT/EP 97/02015

PCT/EP 97/02015 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
1PC 6 A01N37/52 A01N47/24 //(A01N37/52,43:84,43:40),(A01N47/24, 43:84,43:40) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 AG1N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. WO 95 21153 A (BASF AG ;BAYER HERBERT 1-9 (DE); SAUTER HÜBERT (DE); MUELLER RUTH (DE)) 10 August 1995 cited in the application see page 1, line 1 - page 4, line 12 see page 138, line 23 - line 33 see page 139, line 32 - line 35 Y WO 96 01256 A (BASF AG ; MUELLER BERND 1-9 (DE); KOENIG HARTMANN (DE); KIRSTGEN REINHA) 18 January 1996 cited in the application see page 1, line 6 - page 2, line 23 see page 56, line 34 - page 57, line 6 see page 57, line 43 - line 47 see page 62; examples 2,6 -/--Further documents are listed in the continuation of box C. X Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 2 1 -08- 1997 8 August 1997 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2220 HV Ripswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016 Lamers. W

Inter vial Application No PCT/EP 97/02015

|  | PCT/EP 97/02015   |  |  |  |
|--|---|--|--|--|
| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Category Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.  |   |  |  |  |
| Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.   |  |  |  |
| WO 96 01258 A (BASF AG ;MUELLER BERND (DE); SAUTER HUBERT (DE); GOETZ NORBERT (DE) 18 January 1996 cited in the application see page 1, line 6 - page 2, line 24 see page 59, line 21 - line 38 see page 60, line 28 - line 32 see page 63; examples 5,8 see page 64; example 19 | 1-9   |  |  |  |
| PESTICIDE SCIENCE, vol. 44, no. 1, May 1995, pages 77-79, XP002020496 FRAINE DE P J ET AL: "A NEW SERIES OF BROAD-SPECTRUM BETA-METHOXYACRYLATE FUNGICIDES WITH AN OXIME ETHER SIDE-CHAIN" see page 77, column 2   | 1-9   |  |  |  |
| DE 43 09 856 A (BASF AG) 29 September 1994 see the whole document  | 1-9   |  |  |  |
| PHYTOMA. LA DEFENSE DES VEGETAUX, no. 474, July 1995, pages 12-16, XP000612912 GOUOT J -M: "COMITE D'ACTION CONCERNANT LA RESISTANCE AUX FONGICIDES (FRAC) REUNION ANNUELLE DU GROUPE DE TRAVAIL >" see page 16, column 2, paragraph 2   | 1-9   |  |  |  |
| EP 0 645 087 A (BASF AG) 29 March 1995 see the whole document  | 1-9   |  |  |  |
| EP 0 524 496 A (BASF AG) 27 January 1993 see the whole document  | 1-9   |  |  |  |
| WO 95 17818 A (SUMITOMO CHEMICAL CO ;OGURI<br>YUKIO (JP)) 6 July 1995  | 1-9   |  |  |  |
| see abstract<br>& EP 0 737 421 A 16 October 1996<br>see page 2, line 16 - line 32<br>see page 2, line 57 - page 3, line 2  | 1-9   |  |  |  |
| WO 97 06681 A (BASF AG ;SCHWALGE BARBARA (DE); MUELLER RUTH (DE); BAYER HERBERT () 27 February 1997 see the whole document   | 1-9   |  |  |  |
| DE 195 28 651 A (BASF AG) 6 February 1997 cited in the application see page 2, line 1 - line 63 see page 373, line 2 - line 8 see page 373, line 30 - line 32 see page 378; example 9  | 1-9   |  |  |  |
|  | WO 96 01258 A (BASF AG ;MUELLER BERND (DE); SAUTER HUBERT (DE); GOETZ NORBERT (DE); 18 January 1996 cited in the application see page 1, line 6 - page 2, line 24 see page 59, line 21 - line 38 see page 60, line 28 - line 32 see page 63; examples 5,8 see page 64; example 19  PESTICIDE SCIENCE, vol. 44, no. 1, May 1995, pages 77-79, XPO02020496 FRAINE DE P J ET AL: "A NEW SERIES OF BROAD-SPECTRUM BETA-METHOXYACRYLATE FUNGICIDES WITH AN OXIME ETHER SIDE-CHAIN" see page 77, column 2  DE 43 09 856 A (BASF AG) 29 September 1994 see the whole document  PHYTOMA. LA DEFENSE DES VEGETAUX, no. 474, July 1995, pages 12-16, XPO00612912 GOUOT J -M: "COMITE D'ACTION CONCERNANT LA RESISTANCE AUX FONGICIDES (FRAC) REUNION ANNUELLE DU GROUPE DE TRAVAIL >" see page 16, column 2, paragraph 2  EP 0 645 087 A (BASF AG) 29 March 1995 see the whole document  WO 95 17818 A (SUMITOMO CHEMICAL CO ;OGURI YUKIO (JP)) 6 July 1995  see abstract & EP 0 737 421 A 16 October 1996 see page 2, line 16 - line 32 see page 2, line 16 - line 32 see page 2, line 57 - page 3, line 2  WO 97 06681 A (BASF AG; SCHWALGE BARBARA (DE); MUELLER RUTH (DE); BAYER HERBERT () 27 February 1997 see the whole document  DE 195 28 651 A (BASF AG) 6 February 1997 cited in the application see page 373, line 2 - line 8 see page 373, line 2 - line 8 see page 373, line 2 - line 8 see page 373, line 20 - line 32 |  |  |  |

"formation on patent family members

Interr nal Application No
PCT/EP 97/92915

| Patent document cited in search report | Publication<br>date | Patent family member(s)  | Publication<br>date  |
|--|---------------------|--|--|
| WO 9521153 A                           | 10-08-95            | AU 1454695 A CA 2182529 A CN 1143359 A CZ 9602314 A EP 0738259 A HU 76002 A PL 315773 A SK 102496 A  | 21-08-95<br>10-08-95<br>19-02-97<br>12-02-97<br>23-10-96<br>30-06-97<br>09-12-96<br>05-03-97             |
| WO 9601256 A                           | 18-01-96            | DE 4423612 A AU 2922295 A CA 2194503 A FI 970067 A NO 970042 A PL 318100 A   | 11-01-96<br>25-01-96<br>18-01-96<br>05-03-97<br>05-03-97<br>12-05-97                                     |
| WO 9601258 A                           | 18-01-96            | DE 4423613 A<br>AU 2886395 A<br>CA 2194502 A<br>EP 0769010 A<br>PL 318111 A  | 11-01-96<br>25-01-96<br>18-01-96<br>23-04-97<br>12-05-97   |
| DE 4309856 A                           | 29-09-94            | AU 6426194 A<br>WO 9422308 A   | 24-10-94<br>13-10-94   |
| EP 0645087 A                           | 29-03-95            | AT 136729 T<br>CA 2132696 A<br>CN 1106205 A<br>DE 59400211 D<br>ES 2085815 T<br>JP 7173009 A<br>US 5472963 A<br>US 5512582 A<br>US 5510348 A | 15-05-96<br>25-03-95<br>09-08-95<br>23-05-96<br>01-06-96<br>11-07-95<br>05-12-95<br>30-04-96<br>23-04-96 |
| EP 0524496 A                           | 27-01-93            | DE 4124255 A<br>AT 128810 T<br>AU 2043592 A<br>CA 2071783 A<br>DE 59203964 D   | 28-01-93<br>15-10-95<br>28-01-93<br>23-01-93<br>16-11-95   |

aformation on patent family members

Inter onal Application No PCT/EP 97/02015

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family<br>member(s) | Publication date |
|--|------------------|----------------------------|------------------|
| EP 0524496 A                           | <u> </u>         | ES 2077935 T               | 01-12-95         |
| LI 0324430 //                          |                  | HU 210660 B                | 28-06-95         |
|  |                  | IL 102200 A                | 04-08-96         |
|  |                  | JP 5194111 A               | 03-08-93         |
|  |                  | NZ 243630 A                | 27-09-94         |
|  |                  | SK 228792 A                | 10-08-94         |
|  |                  | US 5286724 A               | 15-02-94         |
|  |                  | US 5346909 A               | 13-09-94         |
|  |                  | US 5391573 A               | 21-02-95         |
|  |                  | US 5242920 A               | 07-09-93         |
|  |                  | ZA 9205459 A               | 21-01-94         |
| WO 9517818 A                           | 96-07-95         | JP 7187918 A               | 25-07-95         |
| MO 331/010 W                           | 00-01-33         | JP 7233008 A               | 05-09-95         |
|  |                  | AU 1280095 A               | 17-07-95         |
|  |                  | EP 0737421 A               | 16-10-96         |
| WO 9706681 A                           | 27-02-97         | AU 6740896 A               | 12-03-97         |
| DE 19528651 A                          | 06-02-97         | AU 6658496 A               | 05-03-97         |
| NE 13350031 W                          | 00-02 37         | WO 9706133 A               | 20-02-97         |

Intermales Aktonzeichen PCT/EP 97/02015

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES 1PK 6 A01N37/52 A01N47/24 //(A01N37/52,43:84,43:40), (A01N47/24, 43:84.43:40) Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) AG1N IPK 6 Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Katerorie\* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. WO 95 21153 A (BASF AG ;BAYER HERBERT (DE); SAUTER HUBERT (DE); MUELLER RUTH (DE)) 10.August 1995 1-9 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 12 siehe Seite 138, Zeile 23 - Zeile 33 siehe Seite 139, Zeile 32 - Zeile 35 Y WO 96 01256 A (BASF AG ; MUELLER BERND 1-9 (DE): KOENIG HÄRTMANN (DE); KIRSTGEN REINHA) 18. Januar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 6 - Seite 2, Zeile 23 siehe Seite 56, Zeile 34 - Seite 57, Zeile siehe Seite 57, Zeile 43 - Zeile 47 siehe Seite 62; Beispiele 2,6 -/--Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siche Anhang Patentfamilie \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber meht als besonders bedeutsam anzusehen ist Animetiung riera kommer, somern mir zum verstammis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beamspruchte Erfindu kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden 'E' ältzres Dohument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffendichung von besonderer Bedeutung, die bearapruchte Erfindur kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist ausgeführt)

O' Veröffendlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Berustzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P' Veröffendlichung, die vor dem internationalen Anmekledatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlich worden ist

werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehrer Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebra diese Verhindung für einen Fachmann nabeliegend ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlich worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 2 1 -08- 1997 8.August 1997 Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tcl. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Lamers, W Fax: (+31-70) 340-3016

Formblatt PCT/ISA/218 (Blatt 2) (Juli 1992)

Intr onales Aktenzeichen PCT/EP 97/02015

| (Fortsetzun | als Wesentlich angesehene unterlagen   | The Assess No.               |
|-------------|--|------------------------------|
| (ategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommend   | len Teile Betr. Anspruch Nr. |
| •           | WO 96 01258 A (BASF AG; MUELLER BERND (DE); SAUTER HUBERT (DE); GOETZ NORBERT (DE) 18. Januar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 6 - Seite 2, Zeile 24 siehe Seite 59, Zeile 21 - Zeile 38 siehe Seite 60, Zeile 28 - Zeile 32 siehe Seite 63; Beispiele 5,8 siehe Seite 64; Beispiel 19 | 1-9                          |
| Y           | PESTICIDE SCIENCE, Bd. 44, Nr. 1, Mai 1995, Seiten 77-79, XP002020496 FRAINE DE P J ET AL: "A NEW SERIES OF BROAD-SPECTRUM BETA-METHOXYACRYLATE FUNGICIDES WITH AN OXIME ETHER SIDE-CHAIN" siehe Seite 77, Spalte 2  | 1-9                          |
| Y           | DE 43 09 856 A (BASF AG) 29.September 1994 siehe das ganze Dokument  | 1-9                          |
| Y           | PHYTOMA. LA DEFENSE DES VEGETAUX, Nr. 474, Juli 1995, Seiten 12-16, XP000612912 GOUOT J -M: "COMITE D'ACTION CONCERNANT LA RESISTANCE AUX FONGICIDES (FRAC) REUNION ANNUELLE DU GROUPE DE TRAVAIL >" siehe Seite 16, Spalte 2, Absatz 2  | 1-9                          |
| A           | EP 0 645 087 A (BASF AG) 29.März 1995<br>siehe das ganze Dokument  | 1-9                          |
| A           | EP 0 524 496 A (BASF AG) 27.Januar 1993<br>siehe das ganze Dokument  | 1-9                          |
| A           | WO 95 17818 A (SUMITOMO CHEMICAL CO ;OGURI<br>YUKIO (JP)) 6.Juli 1995  | 1-9                          |
| P,A         | siehe Zusammenfassung<br>& EP 0 737 421 A 16.0ktober 1996<br>siehe Seite 2, Zeile 16 - Zeile 32<br>siehe Seite 2, Zeile 57 - Seite 3, Zeile 2  | 1-9                          |
| P,A         | WO 97 06681 A (BASF AG ;SCHWALGE BARBARA (DE); MUELLER RUTH (DE); BAYER HERBERT () 27.Februar 1997 siehe das ganze Dokument  | 1-9                          |
| P,A         | DE 195 28 651 A (BASF AG) 6.Februar 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 1 - Zeile 63 siehe Seite 373, Zeile 2 - Zeile 8 siehe Seite 373, Zeile 30 - Zeile 32 siehe Seite 378; Beispiel 9  | 1-9                          |

Inter smales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02015

|  | <del>,</del>                  | 1 701/2  | P 97/02015   |
|--|-------------------------------|--|--|
| Im Recherchenbericht<br>ungeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie  | Datum der<br>Veröffentlichung  |
| WO 9521153 A                                       | 10-08-95                      | AU 1454695 A CA 2182529 A CN 1143359 A CZ 9602314 A EP 0738259 A HU 76002 A PL 315773 A SK 102496 A  | 21-08-95<br>10-08-95<br>19-02-97<br>12-02-97<br>23-10-96<br>30-06-97<br>09-12-96<br>05-03-97             |
| WO 9601256 A                                       | 18-01-96                      | DE 4423612 A AU 2922295 A CA 2194503 A FI 970067 A NO 970042 A PL 318100 A   | 11-01-96<br>25-01-96<br>18-01-96<br>05-03-97<br>05-03-97<br>12-05-97                                     |
| WO 9601258 A                                       | 18-01-96                      | DE 4423613 A<br>AU 2886395 A<br>CA 2194502 A<br>EP 0769010 A<br>PL 318111 A  | 11-01-96<br>25-01-96<br>18-01-96<br>23-04-97<br>12-05-97   |
| DE 4309856 A                                       | 29-09-94                      | AU 6426194 A<br>WO 9422308 A   | 24-10-94<br>13-10-94   |
| EP 0645087 A                                       | 29-03-95                      | AT 136729 T<br>CA 2132696 A<br>CN 1106205 A<br>DE 59400211 D<br>ES 2085815 T<br>JP 7173009 A<br>US 5472963 A<br>US 5512582 A<br>US 5510348 A | 15-05-96<br>25-03-95<br>09-08-95<br>23-05-96<br>01-06-96<br>11-07-95<br>05-12-95<br>30-04-96<br>23-04-96 |
| EP 0524496 A                                       | 27-01-93                      | DE 4124255 A<br>AT 128810 T<br>AU 2043592 A<br>CA 2071783 A<br>DE 59203964 D   | 28-01-93<br>15-10-95<br>28-01-93<br>23-01-93<br>16-11-95   |

Angaben zu Veröffentlich. ".n. die zur selben Patentfamilie gehören

Inter onales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02015

| Im Recherchenbericht<br>ingeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie  | Datum der<br>Veröffentlichung  |
|--|-------------------------------|--|--|
| EP 0524496 A                                       |                               | ES 2077935 T HU 210660 B IL 102200 A JP 5194111 A NZ 243630 A SK 228792 A US 5286724 A US 5346909 A US 5391573 A US 5242920 A ZA 9205459 A | 01-12-95<br>28-06-95<br>04-08-96<br>03-08-93<br>27-09-94<br>10-08-94<br>15-02-94<br>13-09-94<br>21-02-95<br>07-09-93<br>21-01-94 |
| WO 9517818 A                                       | 06-07-95                      | JP 7187918 A<br>JP 7233008 A<br>AU 1280095 A<br>EP 0737421 A   | 25-07-95<br>05-09-95<br>17-07-95<br>16-10-96   |
| WO 9706681 A                                       | 27-02-97                      | AU 6740896 A   | 12-03-97   |
| DE 19528651 A                                      | 06-02-97                      | AU 6658496 A<br>WO 9706133 A   | 05-03-97<br>20-02-97   |